



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 39 350 A 1**

⑤1 Int. Cl.7:
C 12 C 3/08

②1 Aktenzeichen: 199 39 350.8
②2 Anmeldetag: 19. 8. 1999
④3 Offenlegungstag: 22. 2. 2001

DE 199 39 350 A 1

⑦1 Anmelder:

Plantextrakt GmbH & Co. KG, 91487
Vestenbergsreuth, DE

⑦4 Vertreter:

Patentanwälte Rau, Schneck & Hübner, 90402
Nürnberg

⑦2 Erfinder:

Kriesl, Erwin, 90579 Langenzenn, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	31 03 617 A1
DE	26 27 534 A1
EP	06 79 393 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Hopfenextrakt und Verfahren zu dessen Herstellung

⑤7 Ein Hopfenextrakt enthält einen durch Extraktion mittels organischer Lösungsmittel oder alkalisiertem Wasser aus einem Hopfenprodukt gewonnenen Anteil an Xanthohumol.

DE 199 39 350 A 1

Die Erfindung betrifft einen Hopfenextrakt und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Zum Hintergrund der Erfindung ist festzuhalten, daß Hopfen ein unentbehrlicher Rohstoff bei der Bierherstellung ist. Als Klärmittel bewirkt er eine Fällung der Eiweißstoffe in der Würze. Als Geschmacksstoff erhält das Bier seinen charakteristischen Bittergeschmack und ein spezifisches, angenehmes Aroma. Antibiotisch wirksame Substanzen aus dem Hopfen tragen zur Haltbarkeit des Bieres bei, durch seine Bitterstoffe wird die Schaumbildung unterstützt. Schließlich findet Hopfen in Form von Extrakten auch bei der Herstellung von alkoholfreien Erfrischungsgetränken Verwendung.

Zur Verarbeitung von Hopfen ist festzuhalten, daß frisch geernteter Hopfen normalerweise getrocknet wird. Neben Doldenhopfen, der auch bei sachgemäßer Lagerung Qualitätsverluste erleidet, werden teilweise weiterverarbeitete Produkte eingesetzt. So erhält man durch Vermahlen von Doldenhopfen Hopfenpulver, bei dem die aromawirksamen Inhaltsstoffe besser extrahierbar sind. Hopfenextrakte für die Brauwirtschaft werden in der Regel durch Extraktionen mit überkritischem CO₂ hergestellt.

Die Inhaltsstoffe des Hopfens sind sehr verschiedenartig. So enthalten Hopfenzapfen 15% bis 30% Harz, dessen wichtigste Komponenten die Bitterstoffe Humulon und Lupulon sind. Ferner sind ätherisches Öl mit 0,3% bis 1,5% und mehr als 250 Aromastoffe isoliert worden. Hopfenzapfen enthalten 2–6% Gerbstoffe und Flavonoide, zu denen das für die vorliegende Erfindung relevante Xanthohumol zählt. Die Basisbestandteile des Hopfens sind ca. 20% Rohprotein, 15% Rohfaser und 8% mineralische Bestandteile.

Xanthohumol ist ein gelber Farbstoff der Chalkon-Reihe und kommt in Pflanzen relativ selten vor. In Hopfen werden je nach Sorte und Anbaugebiet Gehalte von bis zu 1% erreicht. Im Gegensatz zu allen anderen in Hopfen vorgefundenen Flavonoiden und Polyphenolen ist Xanthohumol in heißem Wasser schlecht löslich. Auch bei der in industriellem Maßstab betriebenen CO₂-Extraktion ist es nur in Spuren löslich. In hochprozentigem Ethanol ist Xanthohumol löslich und daher auch in Ethanol-Extrakten nachweisbar.

Vermehrtes Interesse hat der Inhaltsstoff Xanthohumol in jüngster Zeit dadurch gefunden, daß gemäß wissenschaftlicher Studien eine antikanzerogene Wirkung von Xanthohumol möglich ist. Das Problem, das sich in diesem Zusammenhang jedoch stellt, ist die Tatsache, daß das krebshemmende Potential des Stoffes Xanthohumol erst ab Konzentrationen zum Tragen kommt, wie sie in Produkten mit Hopfen, wie z. B. Bier, bei weitem nicht erreicht werden.

Davon ausgehend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein gut zu verarbeitendes Hopfen-Produkt mit einem möglichst hohen Gehalt an Xanthohumol sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Hopfen-Produktes anzugeben. Diese Aufgabe wird durch die im Kennzeichnungsteil des Anspruchs 1 bzw. 6 angegebenen Merkmale gelöst.

Demnach wird ein Hopfenprodukt als Ausgangsstoff, wie z. B. Hopfendolden, -zapfen, -drüsen oder bereits durch überkritisches Kohlendioxid vorextrahierter Hopfen, mittels eines organischen Lösungsmittels oder alkalisiertem Wasser extrahiert, so daß der Extrakt einen erheblichen und gegenüber den bisherigen Hopfenextrakten vielfachen Anteil an Xanthohumol enthält.

Überraschenderweise wurde bei der Entwicklung der Erfindung gemäß Anspruch 1 bzw. 7 festgestellt, daß sich aus Hopfenprodukten mit Hilfe beispielsweise einer Alkohol-/Wasser-Mischung als organisches Lösungsmittel oder mit

Hilfe von alkalisiertem Wasser das Xanthohumol aus einem Hopfenprodukt nahezu vollständig im Extrakt anreichern läßt. Ohne weitere Anreicherungsmaßnahmen läßt sich damit ein Hopfenextrakt mit einem Xanthohumol-Anteil von 2% bis 20%, vorzugsweise 5% bis 15%, bezogen auf die Gesamtmenge der Extraktionstrockensubstanz herstellen. Der Gehalt kann durch weitere Anreicherungs-schritte erhöht werden. Für eine gute Weiterverarbeitbarkeit unter vielschichtigen Aspekten, wie der Verpackbarkeit, Lagerbarkeit und Zumischbarkeit zu anderen Substanzen weist der Extrakt vorzugsweise eine pastöse Konsistenz auf, die z. B. durch eine Vakuumkonzentration erzielt wird. Damit kann der Hopfenextrakt auch als Zwischenprodukt für die Herstellung eines pulver- oder granulatförmigen Hopfenextrakt-Produktes verwendet werden, indem der pastöse Extrakt mit einem Stärke-basierten Trägerstoff, wie insbesondere Maltodextrin in Lösung vermischt und die Mischung zu einem Pulver sprühgetrocknet wird.

Als besonders vorteilhaft hat sich zur Herstellung eines Xanthohumolhaltigen Hopfenextraktes der Einsatz eines zweistufigen Extraktionsverfahrens mit einer wässrigen Vorextraktion und einer anschließenden Extraktion des dabei zurückbleibenden Hopfen-Treberproduktes durch ein organisches Lösungsmittel in wässriger Lösung oder durch alkalisiertes Wasser herausgestellt. Grund hierfür sind die verschiedenen Löslichkeiten der Hopfen-Bestandteile in verschiedenen Lösungsmitteln. Würde beispielsweise reiner Alkohol für die Xanthohumol-Extraktion eingesetzt werden, wird auch eine Reihe von lipophilen – also harzigen – Begleitsubstanzen extrahiert, die eine Weiterverarbeitung des Extraktes extrem erschweren. Wird mit einer Alkohol-Wasser-Mischung gearbeitet, löst sich dagegen eine Vielzahl von hydrophilen Substanzen, wodurch der Gehalt an Xanthohumol im Extrakt an sich verringert wird. Im Hinblick auf die erfindungsgemäße Aufgabe, nämlich ein gut zu verarbeitendes Endprodukt mit einem möglichst hohen Xanthohumol-Gehalt zu erhalten, wurde der Schritt einer wässrigen Vorextraktion eingeführt, durch den hydrophile Begleitsubstanzen, wie Mineralsalze, wasserlösliche Polyphenole oder Zucker aus dem Hopfenprodukt entfernt werden. Der auf diese Weise wässrig extrahierte Hopfentreber wird dann einer Nachextraktion mit einer Wasser/Ethanol-Lösung unterzogen. Hierbei geht zwar das Xanthohumol praktisch vollständig in Lösung, wogegen jedoch lipophile Substanzen, wie Xanthophylle oder Chlorophylle, im Hopfentreber verbleiben und damit im Hopfenextrakt-Produkt mit Xanthohumol-Anteil nicht nachteilig auftreten. Durch die Vorextraktion werden also störende Begleitsubstanzen entfernt und durch die Nachextraktion mit Alkohol/Wasser-Lösung gezielt das gewünschte Xanthohumol aus dem Treber extrahiert. Insoweit stellt dieses Verfahren einen optimalen Kompromiß im Sinne der erfindungsgemäßen Aufgabe dar.

Weitere Merkmale, Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus dem folgenden:

Ausführungsbeispiel

100 kg getrockneter Hopfen werden mit 2000 l entmineralisiertem Wasser bei 95°C für eine Stunde extrahiert. Der Dünnextrakt aus diesem Vorextraktionsschritt wird abgelassen, wobei die darin enthaltenen phenolischen Verbindungen an Adsorberharze gebunden oder mittels Flüssig-flüssig-Extraktion mit organischen Lösungsmitteln zurückgewonnen werden.

Der auf diese Weise wässrig vorextrahierte Hopfentreber wird mit 2000 l wässriger Ethanol-Lösung (Ethanol-Anteil 50 Gew.-%) bei 50°C für eine Stunde nachextrahiert. Der daraus erhaltene Ethanol-Extrakt wird abgetrennt und scho-

nend in einem Vakuumprozeß bei maximal 70°C aufkonzentriert. Dies wird so lange durchgeführt, bis ein Pastöseextrakt mit einem Trockensubstanz-Anteil von 50% bis 70% erhalten wird. Bezogen auf den Trockensubstanz-Anteil enthält dieser Pastöseextrakt auf Wasserbasis (der Ethanol-Anteil entweicht bei der Vakuum-Aufkonzentration) einen Xanthohumol-Gehalt von 5% bis 10%. Die verbleibende Trockensubstanz besteht aus den alkoholisch und wasserlöslichen Extraktprodukten der Hopfen-Ausgangsstoffe.

Der so gewonnene Pastöseextrakt wird mit einer Lösung von Maltodextrin – einer hydrolysierten Stärke – als Trägermaterial gemischt und sprühgetrocknet. Damit ergibt sich ein Pulver oder – falls dieses nachverpreßt wird – ein Granulat eines Xanthohumolhaltigen Hopfenextraktes, das Bier, aber auch fruchtsafthaltigen Erfrischungsgetränken und teeähnlichen Erzeugnissen bzw. Eistees zugesetzt werden kann. Wegen der geringen Wasserlöslichkeit des Xanthohumols eignen sich hierfür traditionell trübe Biersorten, wie Hefeweißbier, oder antialkoholische Getränke, die z. B. durch Zusatz von naturtrüben Säften oder Pulpe in trübem Zustand in den Handel gelangen.

Zu den organischen Lösungsmitteln für die Nachextraktion bleibt zu ergänzen, daß neben Ethanol hierfür auch Methanol oder Ester (z. B. Ethylacetat) oder Ketone (wie z. B. Aceton) geeignet sind. Das Alkohol : Wasser-Gewichtsverhältnis bei Verwendung einer Alkohol/Wasser-Lösung liegt dabei zwischen 30 : 70 und 80 : 20.

Weitere Parameter sind der Trägerstoff-Anteil bei der pulver- bzw. granulatformigen Hopfenextrakt-Version, der maximal 60% bezogen auf die Gesamtmenge an Extraktionstrockensubstanz und Trägerstoff behagen soll. Das bei der Nachextraktion ebenfalls einsetzbare alkalisierte Wasser wird durch Vermischung von Wasser mit Natrium- oder Kaliumlauge in einer Konzentration von 0,05% bis 10% bezogen auf die Gesamt-Lösungsmittelmenge hergestellt. Zur Alkalisierung können auch in Wasser alkalisch reagierende Natrium- oder Kaliumsalze verwendet werden.

Patentansprüche

1. Hopfenextrakt, **gekennzeichnet durch** einen durch Extraktion mittels organischer Lösungsmittel oder alkalisiertem Wasser aus einem Hopfenprodukt gewonnenen Anteil an Xanthohumol.
2. Hopfenextrakt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Xanthohumol-Anteil 2 bis 20% bezogen auf die Gesamtmenge der Extraktionstrockensubstanz beträgt.
3. Hopfenextrakt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Extrakt eine pastöse Konsistenz aufweist.
4. Hopfenextrakt nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Anteil eines Stärke-basierenden Trägerstoffs für das Xanthohumol, insbesondere durch einen Maltodextrin-Anteil.
5. Hopfenextrakt nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerstoff-Anteil maximal 60% bezogen auf die Gesamtmenge an Extraktionstrockensubstanz und Trägerstoff beträgt.
6. Verfahren zur Herstellung eines Hopfenextraktes nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Hopfenprodukt mittels eines organischen Lösungsmittels oder alkalischen Wassers derart extrahiert wird, daß sein Xanthohumol-Anteil in den Hopfenextrakt übergeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Hopfenprodukt einer wässrigen Vorextraktion und anschließend das zurückbleibende Hopfen-

Treberprodukt der Extraktion durch ein organisches Lösungsmittel oder alkalisches Wasser zur Xanthohumol-Nachextraktion unterzogen werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel eine Alkohol/Wasser-Lösung, insbesondere Ethanol/Wasser-Lösung verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkohol : Wasser-Gewichtsverhältnis der Alkohol/Wasser-Lösung zwischen 30 : 70 und 80 : 20 liegt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Xanthohumol-haltige Hopfenextrakt vorzugsweise durch Vakuumkonzentration zu einem Pastöseextrakt weiterverarbeitet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Pastöseextrakt mit einem Stärke-basierten Trägerstoff, insbesondere Maltodextrin in Lösung vermischt und die Mischung zu einem Pulver sprühgetrocknet wird.

- Leerseite -